

Rec'd PCT/PTO 28 SEP 2004

PCT/JP03/04025
10/509550

28.03.03

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月28日

出願番号

Application Number:

特願2002-092614

[ST.10/C]:

[JP2002-092614]

出願人

Applicant(s):

日本ケミコン株式会社

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

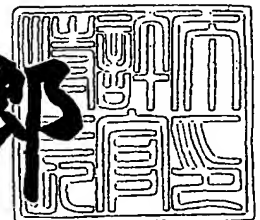
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033374

【書類名】 特許願

【整理番号】 KU0120

【提出日】 平成14年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/24

【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

【氏名】 安西 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

【氏名】 松崎 具弘

【特許出願人】

【識別番号】 000228578

【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081961

【弁理士】

【氏名又は名称】 木内 光春

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013538

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、修復化成した後、重合性モノマーと酸化剤とを含浸して導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において

前記セパレータのバインダーがビニル基を有する化合物から構成され、前記修復化成前におけるセパレータ中の前記バインダーの含有量を、セパレータの全重量に対して 10～20%とすることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、修復化成した後、重合性モノマーと酸化剤とを含浸して導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において

前記セパレータのバインダーがビニル基を有する化合物から構成され、前記修復化成前に前記コンデンサ素子を 60～100℃の温水に浸漬することにより、前記修復化成前におけるセパレータ中の前記バインダーの含有量を、セパレータの全重量に対して 10～20%に調製することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 前記ビニル基を有する化合物が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 前記重合性モノマーが、チオフェン誘導体であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】 前記チオフェン誘導体が、3, 4-エチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする請求項 4 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサの製造方法に係り、特に、固体電解コンデンサの等価直列抵抗（以下、ESRと記す）を低減させると共に、静電容量の向上を図ることができる固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして誘電体を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

【 0 0 0 3 】

この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

【 0 0 0 4 】

また、固体電解コンデンサに用いられる固体電解質としては、二酸化マンガンの 7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 錯体が知られているが、近年、反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフェン（以下、PEDTと記す）等の導電性ポリマーに着目した技術（特開平 2-15611 号公報等）が存在している。

【 0 0 0 5 】

このような巻回型のコンデンサ素子に P E D T 等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成するタイプの固体電解コンデンサは、以下のようにして作製される。まず、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔の表面を塩化物水溶液中での電気化学的なエッチング処理により粗面化して、多数のエッチングピットを形成した後、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層を形成する。陽極箔と同様に、陰極箔もアルミニウム等の弁作用金属からなるが、その表面にはエッチング処理を施すのみである。

【 0 0 0 6 】

このようにして表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔とエッチングピットのみが形成された陰極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成する。続いて、修復化成を施したコンデンサ素子に、3, 4-エチレンジオキシチオフエン（以下、E D T と記す）等の重合性モノマーと酸化剤溶液をそれぞれ吐出し、あるいは両者の混合液に浸漬して、コンデンサ素子内で重合反応を促進し、P E D T 等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を生成する。その後、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納して固体電解コンデンサを作成する。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような方法によって作製された固体電解コンデンサにおいては、静電容量及び E S R が未だ十分ではなかった。そこで、このような問題点を解決すべく、本出願人は、コンデンサ素子内にポリビニルアルコール（以下、P V A と記す）を存在させることによって、E S R の低減と静電容量の向上を可能とした発明についてすでに出願している（特開 2 0 0 1 - 1 0 2 2 5 9 号）。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、上記の方法では、コンデンサ素子内に P V A を存在させる方法によって得られる特性がばらつき、また、得られる特性も十分でないという問題点があった。

なお、このような問題点は、重合性モノマーとして E D T を用いた場合に限ら

ず、他のチオフェン誘導体、ピロール、アニリン等を用いた場合にも同様に生じていた。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、E S Rの低減と静電容量の向上を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、セパレータのバインダーをビニル基を有する化合物から構成し、このバインダーをセパレータの全重量の10～20%含有させることにより、E S Rが低減すると共に、静電容量が向上することが判明したものである。すなわち、本発明者等は、ビニル基を有する化合物からなるバインダーの含有量を種々変えて検討したところ、上記の範囲を越えるとE S R、静電容量特性が低下し、この範囲未満では特性は一定であった。

【 0 0 1 1 】

(固体電解コンデンサの製造方法)

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は以下の通りである。すなわち、表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔を、ビニル基を有する化合物からなるバインダーを含むセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に修復化成を施す前に、セパレータ中のバインダーの含有量をセパレータの全重量に対して10～20%に調製する。

そして、修復化成後、このコンデンサ素子を重合性モノマーと酸化剤とを所定の溶媒と共に混合して調製した混合液に浸漬し、コンデンサ素子内で導電性ポリマーの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成する。そして、このコンデンサ素子を外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した後、エージングを行い、固体電解コンデンサを形成する。

【 0 0 1 2 】

(セパレータ)

通常、合成繊維を主体とする固体電解コンデンサ用セパレータは、合成繊維とこれらを接合するバインダーから構成されている。このバインダーとしては、合成樹脂そのものを用いたり、合成樹脂を繊維状にして、セパレータの作成工程で溶融させて主体繊維を接合させている。

【0013】

本発明においては、バインダーとしてビニル基を有する化合物を用い、修復化成前におけるセパレータ中の上記バインダーの含有量を、セパレータの全重量に対して10～20%、より好ましくは13～17%としたセパレータを用いると良好な結果が得られることが判明したものである。

【0014】

ここで、ビニル基を有する化合物としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等を用いることができるが、なかでもPVAがより好ましい。また、セパレータの主体繊維としては、耐熱性に優れたポリエステル繊維又はナイロン繊維が好ましい。一方、ビニロン繊維からなるセパレータは、鉛フリーリフロー特性を満足することができないため不適當である。

【0015】

続いて、修復化成前におけるセパレータ中のバインダーの含有量を上記の範囲に調製する方法について説明する。第1の方法としては、ビニル基を有する化合物からなるバインダーを、セパレータに対して10～20wt%の含有量となるようにセパレータの主体繊維と共に混合して形成することができる。

また、第2の方法としては、ビニル基を有する化合物からなるバインダーを10%以上含むセパレータを、温水浸漬処理によって、セパレータ中のバインダーを溶解させて、上記の範囲に調製して得ることもできる。

【0016】

温水浸漬処理の場合、温水温度はPVA等が溶解する60～100℃が好ましく、温水浸漬時間は5～180分、より好ましくは20～60分である。また、温水浸漬処理を流水で行うとPVA等の溶解速度が上がり、また均一に溶解するため好ましい。

この温水浸漬処理は、コンデンサ素子形成後に行うことが好ましい。コンデンサ素子形成前に温水浸漬処理を行うと、セパレータの強度が低下するため、巻回する際の巻き込みの強さが低下し、コンデンサ素子内における導電性ポリマーの形成状態が悪くなり、特性が低下してしまうからである。

【0017】

(EDT及び酸化剤)

重合性モノマーとしてEDTを用いた場合、コンデンサ素子に含浸するEDTとしては、EDTモノマーを用いることができるが、EDTと揮発性溶媒とを1:0~1:3の体積比で混合したモノマー溶液を用いることもできる。

前記揮発性溶媒としては、ペンタン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ギ酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類、アセトニトリル等の窒素化合物等を用いることができるが、なかでも、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。

【0018】

また、酸化剤としては、エタノールに溶解したパラトルエンスルホン酸第二鉄、過ヨウ素酸もしくはヨウ素酸の水溶液を用いることができ、酸化剤の溶媒に対する濃度は40~58wt%が好ましく、45~57wt%がより好ましい。酸化剤の溶媒に対する濃度が高い程、ESRは低減する。なお、酸化剤の溶媒としては、上記モノマー溶液に用いた揮発性溶媒を用いることができ、なかでもエタノールが好適である。酸化剤の溶媒としてエタノールが好適であるのは、蒸気圧が低いため蒸発しやすく、残存する量が少ないためであると考えられる。

【0019】

(修復化成の化成液)

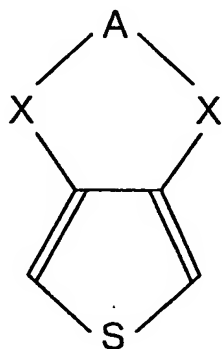
修復化成の化成液としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸系の化成液、ホウ酸アンモニウム等のホウ酸系の化成液、アジピン酸アンモニウム等のアジピン酸系の化成液を用いることができるが、なかでも、リン酸二水素アンモニウムを用いることが望ましい。また、浸漬時間は、5~120分が望ましい。

【0020】

(他の重合性モノマー)

本発明に用いられる重合性モノマーとしては、上記EDTの他に、EDT以外のチオフェン誘導体、アニリン、ピロール、フラン、アセチレンまたはそれらの誘導体であって、所定の酸化剤により酸化重合され、導電性ポリマーを形成するものであれば適用することができる。なお、チオフェン誘導体としては、下記の構造式のものを用いることができる。

【化1】



XはO又はS

XがOのとき、Aはアルキレン、又はポリオキシアルキレン

Xの少なくとも一方がSのとき：

Aはアルキレン、ポリオキシアルキレン、
置換アルキレン、置換ポリオキシアルキレン

ここで、置換基はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基

【0021】

(作用・効果)

上記のように、セパレータのバインダーとしてビニル基を有する化合物を用い、修復化成前におけるバインダーの含有量をセパレータの全重量に対して10～20%とすることにより良好な結果が得られた理由は、以下の通りであると考えられる。

すなわち、バインダーの含有量がこの範囲にあるセパレータと、この範囲を越えるセパレータにおいて形成されたPEDT等の導電性ポリマーの保持量を比べ

てみたところ、一定であることが分かった。一方、バインダーの含有量がこの範囲にあるセパレータを用いた場合に、固体電解コンデンサの特性は向上し、この範囲を越えるセパレータを用いた場合には、固体電解コンデンサの特性は低下した。

【0022】

このことから、PEDT等の導電性ポリマーが形成される過程で、バインダー成分であるビニル基を有する化合物が多量に存在すると、この化合物がPEDTの形成に悪影響を及ぼして、PEDT等の導電性ポリマーの本来の特性（静電容量、ESR）を得ることができない状態になると考えられる。一方、バインダー成分であるビニル基を有する化合物の量を適切に調製することにより、良好な結果が得られたものと考えられる。

【0023】

【実施例】

続いて、以下のようにして製造した実施例1～5及び比較例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

（実施例1）

PET繊維を主体繊維とし、PVAからなるバインダーを15%含有するセパレータを用い、以下のようにして固体電解コンデンサを作成した。表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔に電極引き出し手段を接続し、両電極箔を上記のセパレータを介して巻回して、素子形状が $5\phi \times 2.8L$ のコンデンサ素子を形成した。そして、このコンデンサ素子を100℃の温水に20分間浸漬し、温水浸漬処理後のバインダーの含有量を13%に調製した。このコンデンサ素子をリン酸二水素アンモニウム水溶液に40分間浸漬して修復化成を行った。

一方、所定の容器に、EDTと45%のパラトルエンスルホン酸第二鉄のエタノール溶液を混合し、コンデンサ素子を上記混合液に10秒間浸漬し、120℃、60分加熱して、コンデンサ素子内でPEDTの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成した。

そして、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した。その後、150℃、120

分、8. 2 Vの電圧印加によってエージングを行い、固体電解コンデンサを形成した。なお、この固体電解コンデンサの定格電圧は6. 3 W V、定格容量は1 2 0 μ Fである。

【0 0 2 4】

(実施例2)

P V Aからなるバインダーを2. 5 %含有するセパレータを用い、コンデンサ素子形成後に1 0 0℃の温水に2 0分間浸漬し、温水浸漬処理後のバインダーの含有量を1 4 %に調製した。その他の条件及び工程は、実施例1と同様である。

(実施例3)

P V Aからなるバインダーを3 0 %含有するセパレータを用い、コンデンサ素子形成後に1 0 0℃の温水に1 0分間浸漬し、温水浸漬処理後のバインダーの含有量を2 0 %に調製した。その他の条件及び工程は、実施例1と同様である。

【0 0 2 5】

(実施例4)

P V Aからなるバインダーを3 0 %含有するセパレータを用い、コンデンサ素子形成後に1 0 0℃の温水に2 0分間浸漬し、温水浸漬処理後のバインダーの含有量を1 5 %に調製した。その他の条件及び工程は、実施例1と同様である。

(実施例5)

P V Aからなるバインダーを1 5 %含有するセパレータを用い、温水浸漬処理を行うことなく修復化成を行った。その他の条件及び工程は、実施例1と同様である。

【0 0 2 6】

(比較例)

P V Aからなるバインダーを3 0 %含有するセパレータを用い、温水浸漬処理を行うことなく修復化成を行った。その他の条件及び工程は、実施例1と同様である。

【0 0 2 7】

[比較結果]

上記の方法により得られた実施例1～5及び比較例について、初期特性を調べ

たところ表 1 に示したような結果が得られた。

【表 1】

	バインダー 含有量(%)	浸漬時間 (分)	浸漬処理後の バインダー 含有量(%)	初期特性	
				Cap (μ F)	ESR (Ω /100kHz)
実施例 1	15	20	13	141	0.0185
実施例 2	25	20	14	139	0.0185
実施例 3	30	10	20	130	0.0200
実施例 4	30	20	15	138	0.0186
実施例 5	15	—	15	138	0.0187
比較例	30	—	30	120	0.0215

【0028】

表 1 から明らかなように、PVA からなるバインダーを 15% 含有するセパレータを用いた実施例 1 と実施例 5 を比べると、温水浸漬処理を行った実施例 1 の方が静電容量、ESR 共に良好な結果が得られた。

また、PVA からなるバインダーを 30% 含有するセパレータを用いた実施例 3、実施例 4 及び比較例を比べると、実施例 3 及び実施例 4 の方が温水浸漬処理を行わなかった比較例より静電容量、ESR 共に良好な結果が得られた。さらに、温水浸漬時間が長い実施例 4 の方が実施例 3 より静電容量、ESR 共に良好な結果が得られた。

【0029】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、ESR の低減と静電容量の向上を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ESRの低減と静電容量の向上を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔を、ビニル基を有する化合物からなるバインダーを含むセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に修復化成を施す前に、セパレータ中のバインダーの含有量をセパレータの全重量に対して10～20%に調製する。そして、修復化成後、このコンデンサ素子を重合性モノマーと酸化剤とを所定の溶媒と共に混合して調製した混合液に浸漬し、コンデンサ素子内で導電性ポリマーの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成する。そして、このコンデンサ素子を外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した後、エージングを行い、固体電解コンデンサを形成する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000228578]

1. 変更年月日 1990年 8月 3日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
氏 名 日本ケミコン株式会社